## FLUORO RUBBER COMPOSITION AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

Publication number: JP2002188003 Publication date: 2002-07-05

Inventor:

OSAWA YASUHISA: FUKUDA KENICHI

Applicant:

\*

SHINETSU CHEMICAL CO

Classification:

- international:

C08L71/00; C08K3/00; C08K3/36; C08K5/14; C08K9/06; C08L71/02; C08L83/05; C08L71/00;

C08K3/00; C08K5/00; C08K9/00; C08L83/00; (IPC1-7): C08L71/00; C08K3/00; C08K3/36; C08K5/14; C08K9/06;

C08L71/02; C08L83/05

- european:

Application number: JP20000388164 20001221 Priority number(s): JP20000388164 20001221

Report a data error here

#### Abstract of JP2002188003

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fluoro rubber composition capable of giving a cured article suitable for automatic loading represented by mechanization or robotization due to its excellent surface lubrication, excellent in conventional properties such as cold resistance, chemical resistance, oil resistance and the like and excellent in mechanical properties of rubber. SOLUTION: This fluoro rubber composition comprises (A) 100 pts.wt. of a liquid perfluoro compound containing at least two alkenyl groups in the molecule and a divalent perfluoroalkylene or a divalent perfluoro ether structure in the main chain, (B) 1-100 pts.wt. of a reinforcing filler, (C) a precured base obtained by precuring a compound (C) having at least two hydrosilyl groups in the molecule capable of carrying out an addition reaction and the component (A) in a molar ratio of the hydrosilyl group of the component (C) to the alkenyl group of the component (A)=0.1-0.99 in the presence of an addition reaction catalyst, (D) 1-30 pts.wt. based on the 100 pts.wt. of the component (A), of a fluorine-containing oil insoluble in the polymer of the component (A) and (E) an effective amount of a crosslinking agent to the component (A).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY** 

#### (19)日本国特許庁 (JP)

#### (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 ~ 特開2002-188003 (P2002-188003A)

(43)公開日 平成14年7月5日(2002.7.5)

(51) Int.Cl.7	殿別記号	FΙ	7	7] *(参考)	
COBL 71/00		C08L 71/00	В	4 J O O 2	
C08K 3/00		C08K 3/00			
3/36		3/36			
5/14		5/14			
9/06		9/06			
	求航查審	未請求 請求項の数7	OL (全 20 頁)	最終頁に続く	
(21)出顧番号	特願2000-388164(P2000-388164)	(71)出願人 0000020	60		
		- 信越化学	学工業株式会社		
(22)出顧日	平成12年12月21日(2000.12.21)	東京都干	F代田区大手叮二丁	手叮二丁目6番1号	
		(72)発明者 大澤 島	换		
		群馬県研	准水郡松井田町大字	人見1番地10	
		信越化学	学工業株式会社シリ	コーン電子材料	
		技術研究	铲内		
		(72)発明者 福田 優	<b>⊉</b>		
		群馬県研	准水郡松井田町大字	人見 1 番地10	
		信越化学	学工業株式会社シリ	コーン電子材料	
		技術研究	铁所内		
		(74)代理人 1000793	04		
		弁理士	小島 隆司 (外	1名)	
				最終頁に続く	

#### (54) 【発明の名称】 フッ素ゴム組成物及びその製造方法

#### (57)【要約】

【解決手段】 (A) 分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価のパーフルオロアルキレン又は2価のパーフルオロポリエーテル構造を有する液状パーフルオロ化合物

- 100重量部
- (B)補強性フィラー
  - 1~100重量部
- (C) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含む付加反応可能な化合物(C) 成分のヒドロシリル基/
- (A) 成分のアルケニル基 (モル比) = 0.1~0.9 9となる量を付加反応触媒の存在下でプレキュアしてなるプレキュアベース
- (D)(A)成分のポリマーに溶解しないフッ素含有オイル

上記(A)成分100重量部に対し1~30重量部

(E)上記(A)成分の架橋剤

架橋有効量を含有することを特徴とするフッ 素ゴム組成物。

【効果】 本発明のフッ素ゴム組成物は、表面潤滑性に

優れるために機械化、ロボット化を代表とする成型品の 自動装着に適しており、かつ、その硬化物は従来の特性 である耐寒性、耐薬品性、耐油性などにも優れ、機械的 なゴム特性も良好である。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価のパーフルオロアルキレン又は2価のパーフルオロポリエーテル構

造を有する液状パーフルオロ化合物

100重量部

(B)補強性フィラー

1~100重量部

(C)分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含む付加反応可能な化合物 (C)成分のヒドロ

シリル基/(A)成分のアルケニル基(モル比)=0.1~0.99となる量を付加反応触媒の存在下でプレキュアしてなるプレキュアベース

(D) (A) 成分のポリマーに溶解しないフッ素含有オイル

上記(A)成分100重量部に対し1~30重量部

(E)上記(A)成分の架橋剤

架橋有効量

を含有するととを特徴とするフッ素ゴム組成物。

載の組成物。

【請求項2】 前記(A)成分中のパーフルオロ化合物

【化1】

が下記一般式(1)で示される化合物である請求項1記

 $CH_2=CH + X \rightarrow_{p} (Rf-Q) \rightarrow_{n} Rf + X \rightarrow_{p} CH=CH_2$ 

... (1)

[式中、Xは独立に-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-, -Y-NR<sup>1</sup>SO<sub>2</sub>- 又は

$$-Y-NR^1-CO-$$
(但し、 $Y$ は $-CH_2-$ 又は  $-Si-$  であり、 $R^1$ は水素原子又は  $-CH_3$ 

置換又は非置換の1価炭化水素基)を示し、Rfは2価パーフルオロアルキレン 基又は2価パーフルオロポリエーテル基を示し、pは独立に0又は1である。Q は下記一般式(2),(3)又は(4)

$$(X)_{p} CH_{2}CH_{2}R^{4}CH_{2}CH_{2}(X)_{p} \cdots (3)$$

〔式中、X, p, R¹は上記と同様の意味を示し、R³は置換又は非置換の2価炭化水素基であり、R⁴は結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基あるいは下記一般式(5)又は(6)

(R<sup>5</sup>は置換又は非置換の1価炭化水素基、R<sup>6</sup>は炭素原子、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む基)で示される基である。〕

で示される基を意味し、aは0以上の整数である。]

【請求項3】 前記(C)成分の分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有するアルケニル基と付加反応可能な化合物が下記一般式(7)又は(8)で示される化

合物である請求項1又は2記載の組成物。 【化2】  $Z-CH_{2}CH_{2}-(X)_{p}Rf(X)_{p}CH_{2}CH_{2}-Z \qquad \cdots (7)$   $Rf(X)_{p}CH_{2}CH_{2}-Z \qquad \cdots (8)$ 

〔式中、X, p, Rfは上記と同様の意味を示す。 Zは下記一般式 (9)

(但し、R<sup>2</sup>は置換又は非置換の1価炭化水素基、bは式 (7) の化合物の場合は

1,2又は3、式(8)の化合物の場合は2又は3である。)

で示される基を示す。]

【請求項4】 前記(B)成分の補強性フィラーがヒュームドシリカ又は分子中にケイ素を含む表面処理剤で処理されたヒュームドシリカである請求項1乃至3のいずれか1項記載の組成物。

【請求項5】 前記(D)成分の(A)成分のポリマー\*

$$CF_3-[(O-CF_2-CF_2)_n-(O-CF_2)_n]-O-CF_3$$
 ... (10)

(但し、n, mは整数である。)

【請求項6】 更に、カーボンブラック、金属酸化物及び金属水酸化物から選ばれる1種又は2種以上を併用した耐熱性向上剤を配合した請求項1乃至5のいずれか1項記載の組成物。

【請求項7】 上記(A)~(C)成分を混合、反応させた後に(D)、(E)成分を添加混合することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項記載のフッ素ゴム組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、保存中にブリードアウトすることなく、架橋後にブリードアウトして表面 潤滑性に優れた硬化物となり、かつ成型作業性に優れ、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、低温特性、機械的強度が良好な硬化物を与えるフッ素ゴム組成物及びその製造方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来のフッ化ビニリデン系フッ素ゴムは、耐熱性、耐薬品性、機械的強度などに優れたエラストマーなので自動車及び 40機械産業を中心に広い分野で工業的に使用されている。【0003】しかしながらその耐薬品性は不十分であり、ケトン系、低級アルコール系、カルボニル系、有機酸系などの極性溶剤には容易に膨潤してしまい、アミンを含む薬品には劣化してゴム強度や伸びが極端に低下してしまうという欠点を有している。

【0004】そこで、それらの欠点を改善するためにパーノルオロ化合物と含フッ素オルガノ水素ポリシロキサンとを主成分とする含フッ素硬化性組成物が提案されている。

\* に溶解しないフッ素含有オイルの粘度が50~500, 000cStであり、その分子構造が下記一般式(1 0)で示されるものである請求項1乃至4のいずれか1 項記載の組成物。

20 【0005】しかしながら、これら組成物はパーフロロ 化合物が低重合度の液状であることから液状の組成物と なるため、FIPG工法やLIMS成型などには適して いるものの、従来よりゴム成型で用いられている圧縮成 型では作業性が劣ってしまう。

【0006】特に成型作業性、エアーの巻き込みによる不良の多発などにより従来のゴム用2枚金型が使用できないことが多く、専用のLIMS金型を新たに作成しなければ安定した生産は困難である。

【0007】しかし、LIMS金型は、一般的に従来の 30 ゴム用2枚金型に比べて高価であり、LIMS成型機へ の取り付けに手間取ったり、金型取り付け後の機械の調 整に時間がかかるなどの問題点があり、多品種少量生産 には不向きである。

【0008】 このような背景からゴム用ロール作業が可能で圧縮成型用ゴム金型による成型が可能なタイプのゴム組成物(以下、ミラブルタイプ組成物と呼ぶ)をバーフルオロ化合物と含フッ素オルガノヒドロボリシロキサンとを主成分とする含フッ素硬化性組成物により製造する方法が望まれている。

40 【0009】一方で、近年は大量生産において組み立て 工程を機械化、ロボット化することが一般的となり、ゴム加工品も人間が装着するより機械によって組み込まれることが増えてきた。この場合、ゴム表面の粘着性が機 械化を阻害することが多く、表面粘着性の除去や潤滑性 の付与が求められている。

【0010】フッ化ビニリデン系フッ素ゴムは、アミン系の化合物に対して反応性があるために成型品表面にヘキサメチレンジアミンなどを塗布することによって、容易に表面粘着性を除去し、表面の滑り性を向上させると

50 とが可能であるが、上記の含フッ素硬化性組成物はその

薬品安定性のために表面改質が困難であるという欠点を 有している。

【0011】本発明は、上記事情に鑑みなされたもの で、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、低温特性、機械的強 度が良好な硬化物を与える上、ゴム用ロール作業が可能 で圧縮成型用ゴム金型による成型が可能であり、かつ表 面潤滑性の優れた硬化物を与えるフッ素ゴム組成物及び その製造方法を提供することを目的とする。

[0012]

発明者は、上記問題を解決するため鋭意検討を行った結 果、(A)下記に示す液状パーフルオロ化合物、(B) 補強性フィラー、(C)分子中に少なくとも2個のヒド ロシリル基を含む付加反応可能な化合物を付加反応触媒 の存在下でプレキュアしてなるプレキュアベース、

\*(D)(A)成分のポリマーに溶解しないフッ素含有オ イル、(E)上記(A)成分の架橋剤を含有してなるフ ッ素ゴム組成物が、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、低温 特性、機械的強度が良好な硬化物を与える上、ゴム用ロ ール作業が可能で、圧縮成型用ゴム金型による成型が可 能であり、かつ保存中にブリードアウトすることなく、 架橋後にブリードアウトして表面潤滑性に優れた硬化物 となることを見出した。

【0013】即ち、含フッ素硬化性組成物に下記に示す 【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本 10 フッ素含有オイルを添加することにより、硬化後に該フ ッ素含有オイルが硬化物表面にブリードアウトすること によって、ゴム表面の粘着性を除去し、潤滑性が付与さ れた硬化物となることを見出し、本発明をなすに至った ものである。

【0014】従って、本発明は、

(A) 分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価のパー フルオロアルキレン又は2価のパーフルオロポリエーテル構造を有する液状パー フルオロ化合物 100重量部

(B)補強性フィラー

1~100重量部

(C) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含む付加反応可能な化合物 (C) 成分のヒドロ

シリル基/(A)成分のアルケニル基(モル比)=0.1~0.99となる量 を付加反応触媒の存在下でプレキュアしてなるプレキュアベース

(D) (A) 成分のポリマーに溶解しないフッ素含有オイル

上記(A)成分100重量部に対し1~30重量部

(E)上記(A)成分の架橋剤

を含有することを特徴とするフッ素ゴム組成物、及び上 記(A)~(C)成分を混合、反応させた後に(D)。 (E)成分を添加混合する工程で得られるフッ素ゴム組 成物の製造方法を提供する。

【0015】以下、本発明につき更に詳しく説明する。 本発明のフッ素ゴム組成物の(A)成分は、分子中に少 なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価 パーフルオロアルキレン又は2 価パーフルオロポリエー テル構造を有する液状パーフルオロ化合物である。

【0016】 ここで、上記(A) 成分のパーフルオロ化

架橋有効量

合物は、樹脂又はゴムのような高分子量重合体に合成す ることが技術的に困難である化合物で、分子中に少なく とも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価バー 30 フルオロアルキレン又は2価パーフルオロポリエーテル 構造を有し、好ましくは25℃における粘度が25~ 1,000,000cStである直鎖状パーフルオロ化 合物であり、このパーフルオロ化合物としては、例えば 下記一般式(1)で示されるものが挙げられる。 [0017]

[化3]

[式中、Xは独立に-CH2-, -CH2O-, -CH2OCH2-, -Y-NR'SO2-又は

置換又は非置換の1 価炭化水素基)を示し、R f は2価パーフルオロアルキレン 基又は2価パーフルオロポリエーテル基を示し、p は独立に0又は1である。Q は下記一般式(2), (3)又は(4)

 $+X \rightarrow_{\mathbb{F}} CH_2CH_2R^4CH_2CH_2+X \rightarrow_{\mathbb{F}}$ 

〔式中、X, p, R¹は上記と同様の意味を示し、R³は置換又は非置換の2価炭化水素基であり、R⁴は結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基あるいは下記一般式(5)又は(6)

(R<sup>5</sup>は置換又は非置換の1価炭化水素基、R<sup>6</sup>は炭素原子、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む基)で示される基である。〕

で示される基を意味し、aは0以上の整数である。]

【0018】とこで、Rfは、2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基であり、特に2価パーフルオロアルキレン基としては $-C_nF_{2n}-$ (但0、 $m=1\sim10$ 、好ましくは $2\sim6$ である。)で

示されるものが好ましく、2価パーフルオロポリエーテル基としては下記式で示されるものが好ましい。 【0019】 【化4】

... (3)

(XはF又はCF<sub>3</sub>基、p, q, rはそれぞれ $p \ge 1$ 、 $q \ge 1$ 、 $2 \le p + q \le 200$ 、 特に2≦p+q≦110、0≦r≦6の整数)

-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>+CFOCF<sub>2</sub>+CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>+CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>-

(r, s, tはそれぞれ $0 \le r \le 6$ 、 $s \ge 0$ 、 $t \ge 0$ 、 $0 \le s + t \le 200$ 、特に 2≦s+t≦110の整数)

 $\begin{array}{ccc}
-\text{CF} + \text{OCFCF}_2 + & \text{OCF}_2 + & \text{OCF}_2 \\
X & X & X
\end{array}$ 

 $(XはF又はCF<sub>3</sub>基、u, vはそれぞれ1 \le u \le 100、1 \le v \le 50の整数)$ 

-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-)<sub>w</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-(wは1≤w≤100の整数)

Rfとして具体的には、下記のものが例示される。

 $-C_4F_8-$  ,  $-C_6F_{12}-$  ,

-(CFOCF<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (CF<sub>2</sub>OCF)<sub>m</sub>-

 $\overline{n+m} = 2 \sim 200$ 

-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-,

 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CFOCF}_2\text{(CF}_2\text{)}_2\text{CF}_2\text{OCFCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-\text{,}\\$ ĊF3

 $-CF_2(OCF_2CF_2)_n(OCF_2)_mOCF_2$   $\overline{n} = 5 \sim 1 \ 0.0, \ \overline{m} = 1 \sim 1.00,$ 

-CF(OCFCF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(OCF<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OCF-

 $\overline{n} = 5 \sim 1 \ 0 \ 0, \ \overline{m} = 1 \sim 1 \ 0 \ 0,$ 

-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), OCF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>-

 $\overline{n} = 5 \sim 100$ 

【化5】

【0020】次に、Qは下記一般式(2), (3)又は (4)で示される基である。

 $+X \rightarrow_{n} CH_{2}CH_{2}R^{4}CH_{2}CH_{2}+X \rightarrow_{n}$ 

... (3)

14

... (2)

... (4)

あり、これは炭素数1~10、特に2~6のものが好適

10\*【0022】R'は置換又は非置換の2価炭化水素基で

【0021】ととで、R1は水素原子又は置換又は非置 換の1価炭化水素基であり、置換又は非置換の1価炭化 水素基としては炭素数1~12のものが好ましく、これ ちの基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピ ル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、te rtーブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシ ル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等 のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、 シクロヘブチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、 トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベ アラルキル基あるいはこれらの基の水素原子の一部又は 全部をフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子等で置換し たクロロメチル基、プロモエチル基、クロロプロビル 基、トリフルオロプロピル基、3,3,4,4,5. 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシル基等を挙げると とができる。

である。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピ レン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレ ン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロ アルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン 基、ナフチレン基、ピフェニレン基等のアリーレン基、 あるいはとれらの水素原子の一部をハロゲン原子で置換 した基等を挙げることができる。なお、式(4)におい て、2個のR<sup>3</sup>は互いに同一でも異なっていてもよい。 ンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロビル基等の 20 【0023】R1は結合途中に酸素原子、窒素原子、ケ イ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させて もよい置換又は非置換の2価炭化水素基、あるいは下記 一般式(5)又は(6)で示される基である。 [.0024][化6]

... (5)

... (6)

(式中、R'は置換又は非置換の1価炭化水素基であ り、R<sup>6</sup>は炭素原子、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子 及び硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む基 である。)

【0025】CCで、R'の式(5), (6)で示され る基において、R'の1価炭化水素基としては、R'で説 明した置換又は非置換の1価炭化水素基と同様のものが 40 挙げられる。また、R'の例として、置換又は非置換の 2価炭化水素基が挙げられるが、これは炭素数1~2 0、特に1~10の2価炭化水素基が好適であり、具体 的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチ ルエチレン基、プチレン基、ヘキサメチレン基等のアル キレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン 基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチ ・レン基、ビフェニレン基等のアリーレン基、これらの基

の水素原子の一部をハロゲン原子等で置換した基、ある いはこれらの置換又は非置換のアルキレン基、アリーレ ン基の組合せなどが例示される。

【0026】また、R'の他の例として酸素原子、窒素 原子、ケイ素原子、硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖 構造中に含む2価の基が挙げられる。

【0027】との場合、酸素原子は-〇-、硫黄原子は - S - 、窒素原子は-NR-(Rは水素原子又は炭素数 1~8、特に1~6のアルキル基又はアリール基であ る) などとして介在させることができ、またケイ素原子 はオルガノシロキサンを含有する基あるいはオルガノシ リレン基として介在させることもでき、具体的には下記 の基を例示することができる。

[0028]

[化7]

特開2002-188003

15

CH<sub>3</sub>
CH<sub>3</sub>
CH<sub>3</sub>
CH<sub>3</sub>
CH<sub>3</sub>
(nは1~5の整数),

CH<sub>3</sub>

$$+ \stackrel{C}{N} - \stackrel{C}{S} \stackrel{C}{\longrightarrow}_{m} \stackrel{N}{N} - (mは1~5の整数),$$
CH<sub>3</sub>
CH<sub>3</sub>
CH<sub>3</sub>
(pは1~2の整数)

【0029】一方、R'の結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基としては、上記R'で説明した置換又は非置換の2価炭化水素基及びこれに上記酸素原子、窒素原子、ケイ素原子、硫黄原子介在基を介在させたものが示される。

【0030】上記式(2),(3),(4) により示される式(1) 中のQとしては、具体的に下記の基が例示される。なお、以下の一般式において、Me はメチル基、Ph はフェニル基を示す。

[0031]

20 【化8】

O Me MeO || | | | | | -C-N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-C-, O Ph PhO || | | | | -C-N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N-C-,

$$\begin{array}{c} O \\ II \\ -C-N \\ CH_2-CH_2 \end{array} \begin{array}{c} O \\ II \\ N-C-1 \\ \end{array}$$

#### (Rは水素原子、メチル基又はフェニル基)

【0033】なお、上記式(1)において、aは0以上 \*は好ましくは0~10、特に0~6の整数である。 の整数であり、従って、式(1)の含フッ素化合物は1 【0034】次に、Xは、下記に挙げられるものであ 分子中に2個パーフルオロアルキレン基又は2個パーフ る。 ルオロポリエーテル基を1個以上含むものであるが、a \* 30 【化10】 -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-, -Y-NR<sup>1</sup>SO<sub>2</sub>- 又は -Y-NR<sup>1</sup>-CO-

(但し、
$$Y$$
は- $CH_2$ - $Z$ は  $-Si$ - $CH_3$  (オルソ、メタ又はパラ位)であり、 $R^1$ は  $CH_3$ 

水素原子又は置換又は非置換の1価炭化水素基である。なお、R<sup>1</sup>は上記した通り であるが、好ましくはメチル基、フェニル基又はアリル基である。)

 $\{0035\}$ また、pは0又は1であり、式(1)のパ 40 物の具体例としては、例えば下記式で表される直鎖状フーフルオロ化合物は両末端にビニル基、アリル基等を有 するものである。

【0036】上記式(1)で表されるバーフルオロ化合

ルオロポリエーテル化合物等が挙げられる。

[0037]

【化11]

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{N-CO-CF(OCF}_2\text{CF)}_\text{m-O-CF}_2\text{CF}_2\text{-O-} \\ \text{CF}_3 \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CCFCF}_2\text{O)}_\text{m-CF-CONCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 \\ \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \\ \end{array}$$

$$CH_2 = CHCH_2 - N - CO - CF(OCF_2CF)_m - O - CF_2CF_2 - O - CF - CONCH_2CH = CH_2 - CF_3 -$$

$$CH_2 = CH - Si - NHCO - CF(OCF_2CF)_m - O - CF_2CF_2 - O - CH_3$$

$$CH_3 - CF_3 - CF_3 - CF_3 - CF_3 - CF_3 - CH_3$$

$$CF_3 - CF_3 - CF_3 - CH_3$$

$$CH_3 - CF_3 - CF_3 - CF_3 - CH_3$$

(但し、式中、m, nはO以上の整数であり、好ましく は25℃における粘度を25~1,000,000cS tとする値である。)

【0038】上記(A)成分の直鎖状パーフルオロ化合 物は、25℃での粘度が25~1,000,000cS ・ tの範囲にあることが好ましく、特に100~60.0 00 c S t であることが好ましい。粘度がこの範囲外で

ことが困難となったり、作業性が低下する等の不都合を 生じるおそれがある。

【0039】本発明のフッ素ゴム組成物の(B)成分は 補強性フィラーである。との補強性フィラーは、ロール 作業性、機械的強度、熱安定性、耐候性、耐薬品性、難 燃性等を向上させたり、硬化時における熱収縮の減少、 硬化して得られる弾性体の熱膨張率の低下、ガス透過率 あるときは満足する特性を有するゴム硬化物を形成する 50 を下げるなどの目的で添加されるが、主としてミラブル

タイプの組成物にするため、ロール作業性と機械的強度 を向上させる目的で配合される。

【0040】補強性フィラーとしては、例えば、ヒュー ムドシリカ、コロイダルシリカ、珪藻土、石英粉末、ガ ラス繊維、カーボンや、酸化鉄、酸化チタン、酸化セリ ウム等の金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウ ム等の金属炭酸塩などを挙げることができ、これらは各 種表面処理剤で処理したものであってもよい。これらの 中では、機械的強度の点からヒュームドシリカが好まし にケイ素を含む表面処理剤で処理されたものが好まし 61

【0041】補強性フィラーの配合量は、(A)成分1 00部(重量部、以下同様)に対して1~100部であ る。1部未満ではフィラーの補強性が低下すると共に、 ロール作業性が低下し、100部を超えるとゴムの柔軟 性が失われたり、ロールに巻き付かなくなるなどの不都 合が生じる。

【0042】なお、(B)成分の補強性フィラー配合時\*  $Z-CH_2CH_2$   $\leftarrow$   $X \rightarrow_{\mathbb{R}} Rf \leftarrow X \rightarrow_{\mathbb{R}} CH_2CH_2-Z$ 

 $Rf+(X)-CH_2CH_2-Z$ 

\* に任意成分として表面処理剤を添加してもよい。表面処 理剤は、補強性フィラーとボリマー間の濡れ性を向上さ せ、補強性フィラー配合と分散を容易にすることで配合 作業を容易にして組成物の機械的強度を向上させるため の任意成分であり、この表面処理剤としては、フィラー 表面との親和性を有するシラノール基とポリマーのパー フルオロ主鎖との親和性を有するフロロアルキル基又は フルオロポリアルキルエーテル基を分子中に少なくとも 1つ含有しているものが好ましい。

く、特に分散性を向上させるためにシラン系等の分子中 10 【0043】次に、(C)成分の分子中に少なくとも2 個のヒドロシリル基を含むアルケニル基と付加反応可能 な化合物としては、有機化合物中にヒドロシリル基を含 有するものや、有機ケイ素化合物中にヒドロシリル基を 含有するものでもよいが、分散性や耐熱性を考慮する と、以下に示す式(7)又は式(8)の化合物が望まし

> [0044] 【化12】

[式中、X, p, R f は上記と同様の意味を示す。 Z は下記一般式 (9)

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & R^2_{3\rightarrow} \\ | & | & | \\ (HSiO \xrightarrow{}_b Si- & & \cdots & (9) \\ CH_3 & & & \end{array}$$

(但し、R<sup>2</sup>は置換又は非置換の1価炭化水素基、bは式(7)の化合物の場合は

1, 2又は3、式(8)の化合物の場合は2又は3である。)

で示される基を示す。〕

ここで、Xは独立に-CH,-, -CH,O-, -CH,OCH,-, -Y-NR<sup>1</sup>SO,- 又は

置換又は非置換の1 価炭化水素基) を示し、Rfは2価パーフルオロアルキレン

基又は2個パーフルオロポリエーテル基を示し、pは独立に0又は1である。

【0045】Rf, X及びpについては上述した通りで ※【0046】また、Zは、下記一般式(9)で示される あるが、式(7), (8) におけるRf, X及びpと式

基である。

【化13】

(1) におけるRf, X及びpとは互いに同一であって も異なっていてもよい。

CH₃ R²₃-ь ( HSiO → Si-

... (9)

(14)

【0047】 ことで、R'は置換又は非置換の1 価炭化 水素基であり、R'の置換又は非置換の1価炭化水素基 としては、炭素数1~8のものが好ましく、これらの基 として具体的には、メチル基、エチル基、プロビル基、 イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、 ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基、シクロベンチ ル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロ アルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のア リール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキ 10 ル基あるいはこれらの基の水素原子の一部又は全部をフ ッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子等で置換したクロロ メチル基、プロモエチル基、クロロプロピル基、トリフ ルオロプロビル基、3,3,4,4,5,5,6,6, 6-ノナフルオロヘキシル基等を挙げることができる。 【0048】また、bは、式(7)の化合物の場合は 1,2又は3、式(8)の化合物の場合は2又は3であ る。

【0049】(C)成分の配合量は、(A)成分と(C)成分との割合が、(C)成分中のヒドロシリル基量/(A)成分中のアルケニル基量がモル比で0.1~0.99、好ましくは0.3~0.8となる範囲である。この比が0.1未満であると組成物が多少増粘する程度であり、流動性が残るため、ゴム用2本ロールで分出し作業を行うことが困難な液状ゴムになってしまい、0.99を超えるとゴムの硬化物になり、フィラーの添加が困難になったり、ロールに巻き付かないなどの不具合が生じる。

【0050】本発明においては、上記(A)、(B)、(C)成分を付加反応触媒の存在下でプレキュアし、プ 30レキュアベースを得て、これを配合成分とする。

【0051】ととで、付加反応触媒としては、白金族金属化合物が望ましい。白金族金属化合物は一般に貴金属の化合物であり、高価格であることから、比較的入手しやすい白金化合物がよく用いられる。

【0052】白金化合物としては、例えば塩化白金酸又は塩化白金酸とエチレン等のオレフィンとの錯体、アルコールやビニルシロキサンとの錯体、白金/シリカ又は\*

 $CF_{3}-[(O-CF_{2}-CF_{1})_{n}-(O-CF_{2})_{n}]-O-CF_{3}$  ... (10)

(但し、n, mは整数である。)

【0060】更に、本発明のフッ素含有オイルは、上記条件に加えて粘度も重要である。添加オイルの粘度が低い場合は硬化前の組成物の状態でもブリードアウトしてしまい、組成物の保存性が問題となり、高粘度の場合はオイルの表面への移動速度が遅くなってしまう。本発明においては、プレス成型時の加熱及び成型後のポストキュアーによりブリードアウトすることが望ましく、その粘度範囲は50~50000cSt、更に好ましくは100~50,000cStであることが望ましい。

\*アルミナ又はカーボン等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。白金化合物以外の白金族金属化合物としては、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム系化合物も知られており、例えばRhCl(PPh,)、RhCl(CO)(PPh,)、RhCl(CO),、IrCl(CO)(PPh,)、RhCl(CPh,)、等を例示することができる。

【0053】これらの触媒の使用量は、特に制限されるものではなく、触媒量で所望とする硬化速度を得ることができるが、経済的見地又は良好な硬化物を得るためには、(A)、(C)成分の全量に対して0.1~1.000ppm(白金族金属換算)、より好ましくは0.1~500ppm(同上)程度の範囲とするのがよい。

【0054】上記プレキュアのための付加反応の条件は 適宜選定でき、反応は室温で行ってもよいが、反応を速 めるには100~200℃に加熱して10秒~60分行 うととができる。

【0049】(C)成分の配合量は、(A)成分と 【0055】(D)成分のフッ素含有オイルは、本発明(C)成分との割合が、(C)成分中のヒドロシリル基 20 の重要な添加剤であり、この種類と添加量により組成物量/(A)成分中のアルケニル基量がモル比で0.1~ の安定性や潤滑性が大きく変化するものである。

【0056】 このフッ素含有オイルは、(A) 成分の液状ポリマーに溶解するものであってはならない。(A) 成分のポリマーに溶解するものであると組成物中で安定に分散してしまいブリードアウトとすることがなく、可塑剤として作用してしまうためにゴム硬度が低下して表面粘着性が増加してしまうので、本来の目的である表面潤滑性付与剤として作用しなくなる。

【0057】また、分子中にフッ素含有基を有するととも必要である。フッ素含有基がない場合は、ポリマーとの親和性がないために組成物に練り込まれた場合に表面へ移動してブリードアウトするととがなくなる。

【0058】よって、本発明のフッ素含有オイルの必要 条件は(A)成分のポリマーとある程度の親和性と非相 溶解性を兼ね備えたものでなければならない。

【0059】具体的な好ましい化学構造としては、下記一般式(10)で表されるものが挙げられる。

40 一に対して1~30部であり、1部未満であると表面潤滑の効果が少なくなり、30部を超えると機械的強度が低下してしまう。更に好ましくは3~20部である。

【0062】本発明の(E)成分は架橋剤であり、これは、本発明組成物乃至(A)成分を完全硬化させるものである。架橋剤としては、(E-1)ヒドロシリル基を分子中に含む付加反応可能な架橋剤、又は、(E-2)パーオキサイド架橋剤が用いられる。

粘度範囲は50~500,000cSt、更に好ましく 【0063】この場合、(E-1)成分の架橋剤としては100~50,000cStであるととが望ましい。 は、分子中にヒドロシリル基を少なくとも2個、好まし【0061】また、その添加量は、(A)成分のポリマ 50 くは3個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキ

サンを挙げることができ、このオルガノハイドロジェン ポリシロキサンとしては、付加反応硬化型シリコーンゴ ム組成物に通常用いられるオルガノハイドロジェンポリ

シロキサンを使用することができるが、特に上記(C) 成分と同様のものを使用することができる。

【0064】この(E-1)成分の添加量は、上記 (A)成分中の残存アルケニル基と反応し、(A)成分 を硬化するに十分な量である。との場合、との架橋剤 は、保存安定性の点から従来のミラブルゴム組成物と同 加量は、(A)成分をプレキュアする際に用いた(C) 成分の架橋材料を考慮して決定することがゴム物性を安 定化する上で重要であり、

{(C)成分中のヒドロシリル基量+(E)成分のヒド ロシリル基量} / (A) 成分中のアルケニル基量 が0.5~5、特に0.8~2の範囲であることが好ま しい。

【0065】また、上記(E-1)成分には、必要に応 じ、白金族金属化合物等の付加反応触媒を配合するとと 触媒が(A)成分中に残存している場合は、必ずしも添 加しなくてもよい。なお、添加量は触媒量であり、上記 と同様でよい。

【0066】一方、(E-2)成分のパーオキサイド架 橋剤としては、例えば、ジベンゾイルパーオキサイド、 ジクミルパーオキサイド、ジー t - ブチルパーオキサイ ド、セーブチルパーオキシアセテート、セーブチルパー オキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ジー t-ブチルパーオキシヘキサンなどが挙げられるが、保 存安定性やスコーチ防止の点から、2,5-ジメチルー 30 強度と耐熱性を兼ね備えたフッ素ゴム組成物とすること 2, 5-ジ-t-ブチルパーオキシヘキサンが好まし 67

【0067】上記パーオキサイド架橋剤の添加量は、 (A) 成分を硬化させるに十分な量であればよいが、

(A)成分100部に対して0.1~5部、特に0.5 ~3部が好ましい。0.1部に満たないと架橋が不十分 になったり架橋が遅くなる場合があり、5部を超えると 物性に悪影響を与える場合がある。

【0068】本発明組成物は、上記成分を含有するだけ で十分安定であるが、更にカーボンブラック、金属酸化 40 物及び金属水酸化物などの耐熱性向上剤を添加してもよ い。これら耐熱性向上剤は、熱時に発生するラジカルや フッ化水素などの酸性物質を吸収もしくは中和する作用 により耐熱性を向上させるものと考えられる。

【0069】上記耐熱性向上剤は粉末であるが、(B) 成分の補強性フィラーと異なり、機械的強度を向上する 目的で添加するものでなく、熱時に発生するラジカルや 酸性物質を吸着又は中和するものであるから、表面処理 を行うと表面活性が失われて効果が低下してしまう。従 って、表面処理を行ったり、表面処理剤と同時に添加す 50 ム用ニーダー、加圧ニーダー、バンバリーミキサー等を

ることは好ましくない。

【0070】カーボンブラックとしては、ランプブラッ ク、各種ファーネスプラック及びアセチレンプラックな どが挙げられるが、不純物の含有による架橋特性及びゴ ム物性の低下の心配のないアセチレンブラックが好まし

28

【0071】金属酸化物としては、酸化鉄、酸化カルシ ウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化鉛、酸化銅、 酸化チタン、酸化アルミ、酸化カドミウム、酸化コバル 様にゴム成型直前に添加することが望ましいが、その添 10 ト、酸化セリウム等が挙げられるが、ゴムへの練り込み やすさやコンパウンド内での安定性を考慮すると、酸化 マグネシウム、酸化鉄、酸化セリウムが好ましく使用で

> 【0072】金属水酸化物としては、水酸化カリウム、 水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、 水酸化アルミなどが挙げられるが、水酸化物の安定性や 取扱い上の安全性を考慮すると、水酸化カルシウムが好 ましく使用できる。

【0073】また、これら耐熱性向上剤は、単独に添加 ができるが、上記(C)成分の添加に使用した付加反応 20 しても十分な耐熱性の向上となるが、2成分以上を併用 するととで、その効果は極めて向上する。

> 【0074】耐熱性向上剤の配合量は、1成分を単独使 用する場合であっても2成分以上を併用する場合であっ ても、(A)成分100部に対して0.01~10部が 好適であり、0.01部未満であると、耐熱性向上剤と しての効果が少なくなるおそれがあり、10部を超える と、ヒュームドシリカのような補強性がないので、ゴム の機械的強度を維持するのが難しくなる場合がある。更 に好ましくは0.1~5部であり、これによって機械的 ができる。

> 【0075】本発明の組成物には、その実用性を髙める ために種々の添加剤を必要に応じて添加することができ る。これら添加剤として具体的には、この組成物の硬化 速度を制御する目的で加えるCH、=CH(R)SiO 単位(式中、Rは水素原子又は置換もしくは非置換の1 価炭化水素基である。)を含むポリシロキサン (特公昭 48-10947号公報参照)及びアセチレン化合物

> (米国特許第3445420号及び特公昭54-377 4号公報参照)、更に、重金属のイオン性化合物(米国 特許第3532649号参照)等を例示するととができ る。

【0076】本発明のフッ素ゴム組成物の製造工程は、 (A)~(C)成分を混合し、プレキュアする第一工 程、(D)成分のオイルブリード剤を配合する第二工 程、(E)成分の架橋剤、触媒及び架橋助剤などを配合 する第三工程からなる。

【0077】との第一工程の(A)~(C)成分を混合 する装置としては、一般的なゴムの配合に用いられるゴ 用いればよく、これらの配合の際は常温であっても何ら問題ないが、剪断熱を安定にするなどの目的によりポリマーが分解しない温度範囲で加熱してもよく、その条件は100~300°Cで10分~8時間程度が望ましい。【0078】との第一工程では、パーフルオロ化合物の一部の反応基をヒドロシリル基を用いて架橋させることにより分子量を増大させることが重要であり(プレキュアーと呼ぶ)、この工程により液状もしくはベースト状の組成物をゴム用2本ロールによる配合が可能なミラブルタイプの組成物にするものであり、この工程で分子量10を増大させないとゴムロールによる配合や分出しが困難な組成物になってしまう。

【0079】次に、第二工程は、(D)成分のオイルブリード剤を配合する工程であり、オイルを均一に分散させるためには、上述した第一工程と最終次工程の架橋剤等を配合する工程との間に配合することが好ましく、第一工程で使用するニーダーなどの混練り装置で添加しても最終工程使用のゴム用2本ロールなどの混練り装置による配合であってもよい。

【0080】また、このときの温度及び混練り時間は、特に注意する必要はなく、オイルが十分に分散する各混練り装置の適正条件であればよい。

【0081】最後に第三工程は、(E)成分の架橋剤、 触媒及び架橋助剤などを配合する工程であり、この工程 で使用する混練り装置としては、ニーダー、加圧ニーダ ー、パンパリーミキサーなどは混合発熱により架橋が進 行するスコーチ現象の危険があり好ましくなく、分出し 作業も行うことができるゴム用2本ロールが望ましく、 練り作業時の発熱による架橋の進行を抑えるために冷却 30

設備を有するものがよい。その混練り条件は、ロール表面温度を20℃以下に維持しつつ、添加剤が十分に分散するまでロール混練作業を行う。

【0082】また、本発明のフッ素ゴム組成物の硬化条件としては、100~200℃で10秒~60分、好ましくは120~170℃で1~30分である。

#### [0083]

【発明の効果】本発明のフッ素ゴム組成物は、表面潤滑性に優れるために機械化、ロボット化を代表とする成型品の自動装着に適しており、かつ、その硬化物は従来の特性である耐寒性、耐薬品性、耐油性などにも優れ、機械的なゴム特性も良好である。

【0084】また、添加した含フッ素オイルはプレス成型時にも僅かにブリードするために金型離型性も向上するので成型作業の効率化にも寄与する。

【0085】従って、自動車、航空機、宇宙、電気、電子、機械、化学プラント、半導体などに用いられるバッキンやガスケットなどのシール材料、ダイヤフラム材料、バルブ材料などの弾性が必要な部品として幅広く利20 用可能なのでその工業的な利用範囲は極めて広い。

#### [0086]

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例で部は重量部を示し、粘度は25℃の値である。また、下記例で使用した物質、各配合方法及び評価方法は下記の通りである。

[0087]

[化14]

#### ポリマー (パーフルオロ化合物)

粘度4,400cSt,平均分子量16,500,ビニル基量0.013モル/100g

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{2} = \text{CH}_{-}\text{Si} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CF}_{3} \\ \text{CF}_{3} \\ \text{CF}_{3} \\ \text{CF}_{3} \\ \end{array}$$

#### プレキュアー剤 (付加反応架橋剤)

#### 表面処理剤

#### 付加反応架橋剤

$$\begin{array}{ccc} & \text{CH}_3 & \text{H} \\ \text{C}_6\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si-O} + \text{SiO} \cdot \frac{\textbf{J}_3}{\textbf{CH}_3} \\ & \text{CH}_3 \end{array}$$

#### 【0088】付加反応触媒

PL50T, 信越化学工業社製商品名 白金化合物触媒 30 KF96、信越化学工業社商品名 ジメチルシリコーン 補強性フィラー

R976, 日本アエロジル社製商品名 ケイ素系表面処 理剤で処理されたヒュームドシリカ

#### 反応制御剤

エチニルシクロヘキサノール、50%トルエン溶液 カーボンブラック

デンカブラック、電気化学工業社製商品名 アセチレン ブラック

#### オイル1

FONBLIN Z60、AUSIMONT社商品名 パーフルオロポリエーテルオイル

#### オイル2

FONBLIN YPL1500、AUSIMONT社 商品名 パーフルオロポリエーテルオイル

#### オイル3

FONBLIN Y45、AUSIMONT社商品名 パーフルオロボリエーテルオイル

デムナムS65、ダイキン社商品名 パーフルオロポリ エーテルオイル

#### オイル5

オイル

#### ベース組成物の配合

5リットル試験用加圧ニーダー中の温度を170℃に上 昇させ、ポリマー、プレキュアー架橋剤及び触媒、フィ ラー、表面処理剤、耐熱性向上剤を表1に示すような配 合にて添加した。

【0089】フィラーの添加終了後、同様の温度にて1 時間混練りを続けてベース組成物を得た。

#### オイル添加剤配合

40 上記ベース組成物をニーダーから取り出し、ゴム用2本 ロールに巻き付け、各種オイルをポリマー100部に対 して表2及び3に示す量を配合し、最終コンパウンドを 得た。

#### 架橋剤配合

最後に、ゴム用2本ロールで上記最終コンパウンドに付 加反応制御剤と付加反応架橋剤を配合して硬化可能なフ ッ素ゴム組成物を得た。

#### 組成物物性評価方法

得られた硬化可能なフッ素ゴム組成物をゴム用75トン 50 プレスにて150°C, 10分間の条件で2mm厚のゴム

【表1】

シートを作成した後に200℃、4時間のポストキュア ーを行った。このシートをJISゴム評価方法に従い物 性測定(硬度、伸び、引っ張り強度)を行った。

#### 表面潤滑性評価

上記で得られたシートをポストキュアー終了後24時間\*

\*放置してから表面性測定機(ポリレコーダーHEIDO N、新東科学株式会社製)を用いて摩擦係数を測定し、 オイルのブリードに起因する表面潤滑性を評価した。 [0090]

配合	添加剤	配合部数
	ポリマー	100
	プレキュアー架橋剤	1.8
ベース組成物配合	触媒	0.2
へ組成物配合	補強性フィラー	35
	表面処理剤	6
	耐熱性向上剤	1
オイル配合	各種オイル	変量
架橋剤配合	架橋剤	0.2
不同时用6日	制御剤	1.3

【0091】 [実施例1~4] パーフロロポリエーテル 変量し、ベース組成物に添加して上記の方法でゴム組成 物を作製し、このゴム組成物を上記の方法でゴム物性及 び表面特性を評価したところ、良好な結果を得た。オイ ルの添加量及び評価結果を表2に示す。また、との時、 ゴム成型シートの表面にオイルのブリードが目視で観察 できた。

【0092】[実施例5]実施例3と同様な添加部数で オイル2の添加効果を実施例3と同様にしてゴム物性及 び表面特性を評価して確認したところ、実施例3には多 少劣るものの比較例4のオイル未添加に比較して摩擦係 30 数の小さい表面特性を有するゴムシートが得られた。と のときのオイルブリードは実施例3に比較して少なかっ た。オイルの添加量及び評価結果を表2に示す。

【0093】[比較例1,2]実施例3と同様な添加部 数で実施例に類似のパーフロロボリエーテル構造を有す るオイル3及び4を添加して、との添加効果を実施例3

と同様にしてゴム物性及び表面特性を評価して確認した 構造を有し、ポリマーに溶解することのないオイル1を 20 が、このオイルはポリマーに熔解してしまうことから表 面にブリードすることがなく、表面特性の改善は僅かで あった。オイルの添加量及び評価結果を表3に示す。 【0094】[比較例3]実施例3と同様な添加部数で オイル5の添加効果を実施例3と同様にしてゴム物性及 び表面特性を評価して確認したところ、ボリマー構造が

> なかった。オイルの添加量及び評価結果を表3に示す。 【0095】 [比較例4] オイルを添加する前の組成物 について実施例と同様な評価を行ったところ、オイルを 添加する前の組成物は摩擦係数が大きく、多少の表面粘 着性を有するものであった。この評価結果を表3に示 す。

全く異なるシリコーン系オイルであるためポリマーへの

溶解はないが、ポリマーとの親和性も全くないために表

面にオイルが移動することができず、ブリードは発生し

[0096]

【表2】

35

	实施例1	実施例2	实施例3	实施例4	宴施例5
(添加オイル)					
オイル租	オイル1	オイル1	オイル1	オイル1	オイル2
粘度(cSt)	600	500	600	600	1500
ポリヤーとの混合	分離	分醛	分醚	分醚	分離
オイル添加量 (* 97-100に対する添加量)	3	5	8	12	8
(ゴム物性)					
硬度(JIS A)	71	70	66	6 <i>6</i>	70
引っ張り強度(KPa)	12. 1	11. 7	12. 0	11. 1	11.8
伸び(%)	300	320	350	360	320
引裂強度(kN/m)	21	22	21	22	23
(表面特性)					
摩擦係数	0.8	0.3	0.2	0.1	0.8

# [0097] 【表3】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(添加オイル)				
オイル種	オイル3	オイル4	オイル5	なし
粘度(cSt)	470	180	1000	-
ポリ <del>マー</del> との混合	溶解	溶解	分離	-
オイル添加量 (ポリャ-100に対する添加量)	8	8	8	-
(ゴム物性)				
硬度(JIS A)	69	64	68	71
引っ張り強度(MPa)	10. 4	12.0	10.0	11.2
伸び(%)	340	360	340	300
引裂強度(kN/m)	20	21	20	23
(表面特性)	·			
摩擦係数	1.1	1.2	1.1	1.4

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.'

識別記号

FΙ

テーマコート' (参考)

CO8L 71/02 83/05

C08L 71/02 83/05

(20)

F ターム(参考) 4J002 CH023 CH051 CH052 CP044 DA016 DA038 DE078 DE088 DE096 DE098 DE108 DE116 DE118 DE136 DE148 DE158

DE236 DJ016 DJ036 DL006

EK037 EK047 EK057 EK067

FA046 FB096 FD144 FD147

G302

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-188003

(43)Date of publication of application: 05.07.2002

(51)Int.Cl.

CO8L 71/00 CO8K 3/00 CO8K 3/36 CO8K 5/14 CO8K 9/06 CO8L 71/02 CO8L 83/05

(21)Application number: 2000-388164

(71)Applicant: SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing:

21.12.2000

(72)Inventor: OSAWA YASUHISA

**FUKUDA KENICHI** 

## (54) FLUORO RUBBER COMPOSITION AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fluoro rubber composition capable of giving a cured article suitable for automatic loading represented by mechanization or robotization due to its excellent surface lubrication, excellent in conventional properties such as cold resistance, chemical resistance, oil resistance and the like and excellent in mechanical properties of rubber. SOLUTION: This fluoro rubber composition comprises (A) 100 pts.wt. of a liquid perfluoro compound containing at least two alkenyl groups in the molecule and a divalent perfluoroalkylene or a divalent perfluoro ether structure in the main chain, (B) 1–100 pts.wt. of a reinforcing filler, (C) a precured base obtained by precuring a compound (C) having at least two hydrosilyl groups in the molecule capable of carrying out an addition reaction and the component (A) in a molar ratio of the hydrosilyl group of the component (C) to the alkenyl group of the component (A)=0.1–0.99 in the presence of an addition reaction catalyst, (D) 1–30 pts.wt. based on the 100 pts.wt. of the component (A), of a fluorine–containing oil insoluble in the polymer of the component (A) and (E) an effective amount of a crosslinking agent to the component (A).

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

#### \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

#### **CLAIMS**

#### [Claim(s)]

[Claim 1] (A) The liquefied perfluoro compound which has at least two alkenyl radicals in a molecule, and has divalent perfluoro alkylene or divalent perfluoro polyether structure in a principal chain The 100 weight (sections B) reinforcement nature filler The compound which contains at least two hydrosilyl radicals in the 1 – 100 weight (section C) molecule and in which an addition reaction is possible (C) — the amount used as alkenyl radical (mole ratio) =0.1–0.99 of the hydrosilyl radical / (A) component of a component is not dissolved in the polymer of the precure base (D) which comes to carry out precure under existence of an addition reaction catalyst, and the (A) component — fluorine content oil the (above—mentioned A) component 100 weight section — receiving — cross linking agent of the 1 – 30 weight section (E) above—mentioned (A) component Fluororubber constituent characterized by containing a bridge formation effective dose.

[Claim 2] The constituent according to claim 1 which is a compound in which the perfluoro compound in the (aforementioned A) component is shown by the following general formula (1). [Formula 1]

$$CH_2 = CH + (X)_p + (Rf - Q)_n + (X)_p + (H_2 - CH_2)_n + (1)$$

[式中、Xは独立に $-CH_2-$ ,  $-CH_2O-$ ,  $-CH_2OCH_2-$ ,  $-Y-NR^{\dagger}SO_2-$  又は

$$-Y-NR^1-CO-$$
(但し、 $Y$ は $-CH_2-$ 又は  $-Si$  であり、 $R^1$ は水素原子又は  $-CH_3$ 

置換又は非置換の1価炭化水素基)を示し、Rfは2価パーフルオロアルキレン 基又は2価パーフルオロポリエーテル基を示し、pは独立に0又は1である。Q は下記一般式(2), (3)又は(4)

[式中、X, p, R<sup>1</sup> は上記と同様の意味を示し、R<sup>3</sup> は置換又は非置換の2価炭化水素基であり、R<sup>4</sup> は結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基あるいは下記一般式(5)又は(6)

(R<sup>5</sup>は置換又は非置換の1価炭化水素基、R<sup>6</sup>は炭素原子、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む基)で示される基である。〕

で示される基を意味し、aはO以上の整数である。]

[Claim 3] The constituent according to claim 1 or 2 which is a compound in which the compound which has at least two hydrosilyl radicals in the molecule of the aforementioned (C) component, and in which an alkenyl radical and an addition reaction are possible is shown by the following general formula (7) or (8).

[Formula 2]

 $\begin{array}{ccc}
CH_3 & R^2_{3-b} \\
(HSiO)_{\overline{b}} Si- & \cdots & (9) \\
CH_3 & & & & \\
\end{array}$ 

(但し、R<sup>2</sup>は置換又は非置換の1価炭化水素基、bは式(7)の化合物の場合は

1,2又は3、式(8)の化合物の場合は2又は3である。)

で示される基を示す。〕

[Claim 4] Claim 1 which is the fumed silica processed by the finishing agent to which the reinforcement nature filler of the aforementioned (B) component contains silicon in fumed silica or a molecule thru/or the constituent of 3 given in any 1 term.

[Claim 5] Claim 1 which the viscosity of the fluorine content oil which is not dissolved in the polymer of the (A) component of the aforementioned (D) component is 50-500,000cSt, and is that the molecular structure is indicated to be by the following general formula (10) thru/or the constituent of 4 given in any 1 term.

CF3-[(O-CF2-CF2) n-(O-CF2) m]-O-CF3 -- (10)

(However, n and m are integers.)

[Claim 6] Furthermore, claim 1 which blended the heat-resistant improver which used together one sort chosen from carbon black, a metallic oxide, and a metal hydroxide, or two sorts or more thru/or the constituent of five given in any 1 term.

[Claim 7] The manufacture approach of claim 1 characterized by carrying out addition mixing of (D) and the (E) component after mixing and making the – (C) component (above-mentioned [ A ]) react thru/or the fluororubber constituent of 5 given in any 1 term.

[Translation done.]

#### \* NOTICES \*

JPO and HCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the priving

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

#### DETAILED DESCRIPTION

#### [Detailed Description of the Invention]

[Detailed Description or the average of [0001] [Field of the Invention] Without carrying out bleed out during preservation, this invention serves as a hardened material which carried out bleed out after bridge formation, and was excellent in surface lubricity, and is excellent in molding workability, and relates to the fluoroutber constituent with which thermal resistance, solvent resistance, chemical resistance, low temperature-dependencey-characteristics nature, and a mechanical strength give a good [0002]

[0002]
[Description of the Prior Art] Since the conventional vinylidene fluoride system fluororubber is the elastomer excellent in thermal resistance, chemical resistance, a mechanical strength, etc., it is industrially used in the large field focusing on an automobile and machine industry. [0003] However, the chemical resistance is insufficient, and it swells easily in poter solvents, such as a ketone system, a lower alcohol system, a carbonyl system, and an organic-acid system, and has the fault that will deteriorate to the chemical containing an amine and rubber reinforcement and elongston will fall extremely.
[0004] Then, in order to improve those faults, the fluorine-containing hardenability constituent which uses a configure general and a fluorine-containing hardenability constituent

[0004] Then, in order to improve those faults, the fluorine-containing hardenability constituent which uses a perfluoro compound and a fluorine-containing ORGANO hydrogen polysiloxane as a principal component is proposed. [0005] However, since these constituents turn into a liquefied constituent from the low polymerization degree of a perphloro compound being liquefied, although they fit a FIPG method of construction and LIMS modding, they will be inferior in workability in compression molding conventionally used by rubber molding. [0005] Especially the production stabilized if the conventional two-sheet metal mold for rubber could not be used by frequent occurrence of the defect by molding workability and the contamination of Ayr etc. in many cases and LIMS metal mold of dedication was not newly created is difficult.

created is difficult

created is difficult. [0007] However, generally compared with the conventional two-sheet metal mold for rubber, it is expensive, and time is taken in the installation to a LIMS briquetting machine, or LIMS metal mold has troubles, like adjustment of the machine after metal mold installation takes time amount, and is unsuitable for limited production with a wide variety. [0008] The approach of manufacturing with the fluorine-containing hardenability constituent used as a principal component is desired [ophsilosare/ the perfluore compound and / fluorine-containing ORGANO hydronalium] from such a background in the type rubber constituent (it is hereafter called a millable type constituent) in which the roll activity for rubber is possible and moldine to the rubber metal mold for compression moldine is possible.

hereafter called a milable type constituent) in which the roll activity for rubber is possible and moking by the rubber metal mold for compression molding is possible.

[0009] On the other hand, it became general to assemble in mass production method in recent years, to mechanize a process and to robotize, and being incorporated by the machine has increased rather than human being also cames a rubber workpiece. In this case, the adhesiveness on the front face of rubber checks mechanization in many cases, and clearance and lubricative grant of surface adhesiveness are called for.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_ejje

2006/09/12

JP.2002-188003,A [DETAILED DESCRIPTION]

3/18 ページ

by the following general formula (1) is mentioned as this perfluoro compound.

nuda 3] CH,=CH-( X );-( Rf-Q );-Rf (-X-);- CH=CH,

(式中、Xは独立に-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-、-Y-NR<sup>i</sup>SO<sub>2</sub>- スは

-Y-NR'-CO- (但し、Yは-CH, マスピーSーの) であり、R  $^{1}$ は水象原子スぱーCH,

**図換又は非置換の1価換化水素素)を示し、Rfは2価パーフルテロアルキレン** 基又は2個パーブルオロボリエーテル基を示し、pは独立に0又は1である。Q **は下紀一般式 (2) 。 (3) 又は (4)** 

... (2)

+X+; CH,CH;R\*CH;CH;+X+;

【式中、X。p, $R^1$ は上記と同様の意味を示し、 $R^3$ は置換スは非覺換の2価模 化水素基であり、R 与は結合途中に酸漆原子、塩漆原子、ケイ藻原子及び硫黄原子 の1種又は2種以上を介在させてもよい健康又は非置換の2個炭化水療基あるい は下部一般式 (5) 221 (6)

... (5) ... (6)

(R<sup>\*</sup>注置換又は非置換の1 価炭化水素基、R<sup>\*</sup>は炭素原子、酸素原子、煮素原子、

ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を主要構造中に含む基)

で示される基である。)

で示される基を意味し、1110以上の益数である。〕

[0018] here, it is a divalent perfluoro alkylene group or a divalent perfluoro polyether radical, as for Rf, what is shown especially as a divalent perfluoro alkylene group by -CmF2m- (m=i-10 | however, ) — it is 2-6 preferably, is desirable, and what is shown by the following formula as a divalent perfluoro polyether radical is desirable.

[0010] Although it is possible to remove surface adhesiveness easily and to raise surface slipping nature by applying a hexamethylenediamine etc. to a cast front face since a virylidene fluoride system fluororubber has reactivity to the compound of an amine system, the above-mentioned fluorine-constaining hardreability constituent has the fault that surface treatment is difficult, for the chemical stability.

twirij men it was made in view of the above-mentioned situation and thermal resistance, solvent resistance, chemical resistance, low temperature-dependencey-characteristics nature, and a mechanical strength give a good hardened material, the roll activity for rubber is possible, molding by the rubber metal mold for compression molding is possible, and this invention aims at offering the fluorenubber constituent which gives the outstanding hardened material of surface labricity, and its manufacture approach.

[0012] the chemical statistics.
[0011] When it was made in view of the above—mer

[0012] The means for solving a technical problem and the gestalt of implementation of invention] The liquefied perfluoro compound shown in (A) following as a result of inquiring wholeheartedly, in order that this invention person may solve the above-mentioned problem, (B) A reinforcement nature filter, the precure base which comes to carry out precure of the compound which contains at least two hydroxidy radicals in the (C) molecule, and in which an addition reaction is possible under existence of an addition reaction establyst. (D) the fluorine content oil which is not dissolved in the polymer of the (A) component and the fluoronubber constituent which comes to contain the cross linking agent of the (E) above-mentioned (A) component When thermal resistance, solvent resistance, chemical resistance, low temperature-dependencey-characteristics nature, and a mechanical strength give a good hardened material, the roll activity for rubber is possible. Molding by the rubber metal mold for compression molding was possible, and it found out becoming the hardened material which carried out bleed out after bridge formation, and was excellent in surface laboricity, without carrying out bleed out during formation, and was excellent in surface lubricity, without carrying out bleed out during

formation, and was excessed as a second of the protection of the p lubricity was given.
[0014] Therefore, the liquefied perfluoro compound which this invention has at least two alkenyl

(0014) Therefore, the liquefied perfluoro compound which this invention has at least two alkeryl radicals in the (A) molecule, and has divalent perfluoro elliylene or divalent perfluoro polyether structure in a principal chain The 100 weight (sections B) reinforcement nature filler The compound which contains at least two hydrosalyl radicals in the 1 - 100 weight (section C) molecule and in which an addition reaction is possible (C) — the amount used as alkeryl radical (mole ratio) =0.1-0.99 of the hydrosalyl radical / (A) component of a component is not dissolved in the polymer of the precure base (D) which comes to carry out precure under existence of an addition reaction catalyst, and the (A) component—The horine content oil As opposed to the component 100 weight section (above-mentioned [A]) The cross linking agent of the 1 - 30 weight section (E) above-mentioned (A) component After mixing and making the fluororubber constituent characterized by containing a bridge formation effective dose, and the - (C) component (above-mentioned [A]) react, the manufacture approach of the fluororubber constituent obtained at the process which carries out addition mixing of (D) and the (E) component is offered.

component is offered.

(0015) Hereafter, leasons is taken from this invention and it explains in more detail. The (A) component of the fluoroubber constituent of this invention is a liquefied perfluoro compound which has at least two alkeryl radicals in a molecule, and has divalent perfluoro alkylene or divalent perfluoro polyether structure in a principal chain.

(0016) Here the perfluoro compound of the above-mentioned (A) component Compounding to reasin or an amount polymer of macromolecules like rubber technically with a difficult compound Have at least two alkeryl radicals in a molecule, and it has divalent perfluoro alkylene or divalent perfluoro polyether structure in a principal chain. Preferably, the viscosity in 25 degrees C is the straight chain—like perfluoro compound which is 25-1,000,000cSt, and what is shown, for example

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_ejje

JP.2002-188003 A [DETAILED DESCRIPTION]

[0019]

4/18 ページ

```
formula 4]
CFOCF<sub>2</sub>-)-( CF<sub>3</sub>-)-( CF<sub>2</sub>OCF )-
        (XはF又はCF,無、p、q、rはそれぞれp≥1、q≥1、2≤p-q≤200、
特に2至り-q≦110、0至r≦6の整数)
  \hbox{-CF,CF,OCF,} + \hbox{CFOCF,} + \hbox{CF,CF,} + \hbox{CF,OCF} + \hbox{CF,OCF,} \\ + \hbox{CF,OCF,} + 
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                ĆF,
     (r, s, tはそれぞれの名を含む、s含の、t含の、O含s+t含200、特に
2 ≦ s + t ≦ 1 1 0 の整数)
  -CF+OCFCF2+,+OCF2+; OCF-
```

(XはF又はCF)基、u. vはそれぞれ1≦u≦100、1≦v≦50の整数) -CF,CF,+OCF,CF,CF,+,OCF,CF,-

(wは1≦w≦100の整数)

Rfとして具体的には、下記のものが例示される。

-C,F,- , -C,F.,- , -(CFOCF,; (CF-OCF) --CF,CF,OCF,(CF,),CF,CCF,CF,-, -CF,CF,OCF,CFOCF,(CF,),CF,OCFCF,OCF,CF,-.

-CF<sub>2</sub>(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), (OCF<sub>2</sub>), OCF<sub>3</sub>-  $\overline{n} = 5 \sim 1.0.0$ ,  $\overline{m} = 1 \sim 10.0$ ,

-CF(OCFCF,) (OCF,) OCF- $\bar{n} = 5 \sim 100, \ \bar{m} = 1 \sim 100,$ CF, CF,

-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-  $\overline{n} = 5 \sim 1.0.0$ 

[0020] Next, Q is a radical shown by the following general formula (2), (3), or (4).

[0021] R1 is a hydrogen atom, a permutation, or an unsubstituted monovalent hydrocarbon radical, and its thing of carbon numbers 1–12 is desirable as a permutation or an unsubstituted monovalent hydrocarbon radical here. As these radicals specifically A methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, butyl, an isobutyl radical, tert-butyl, a pentryl radical, a neopertyl radical, a henyl group, a isopropyl group, butyl, an isobutyl radical, tert-butyl, a pentryl radical, a neopertyl radical, a henyl group, a heptyl radical, Abyl groups, such as an octyl radical, a nomyl radical, and a decyl group, a cyclopentylic group, Cyclobally radicals, such as a cyclohesyl radical and a cycloheptyl radical, a phenyl group, Anyl groups, such as a tolyl group, a xylyl group, and a naphthyl group, benzyl, a phenylathyl radical, A part or all of a hydrogen atom of arallyl radicals, such as a phenylpropyl radical, or these radicals A fluorine. The chloro methyl group permuted by holmen strengs, such as alleful. halogen atoms, such as chlorine and a bromine, etc., a BUROMO ethyl group, a chloropropyl radical, a trifluoro propyl group, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6 and 6, a 6-nona fluoro hexyl group, etc. can be

mentioned.

[0022] R3 is a permutation or an unsubstituted divalent hydrocarbon group, and carbon numbers
1-10, especially the thing of 2-6 are suitable for this. It can pass and, specifically, a methylene
group, ethylene, a propylene radical, a methyl ethylene radical, a butylene radical, anylene
radicals, such as cyclo alkylene groups, such as a sylene radical, a phenylene group, a tolylene
radical, a sylylene radical, an aphthylene radical, and a biphenylene radical, or the radical which
permuted a part of these hydrogen atoms by the halogen atom, etc. can be mentioned to

permuted a part of these hydrogen atoms by the halogen atom, etc. can be mentioned to allylene groups, such as a KISAMECHIREN radical, and cyclo. In addition, in the formula (4), even if two R3 is mutually the same, it may differ. [0023] R4 is a radical shown by the permutation which may make one sort of an oxygen atom, a nitrogen atom, a silicon storm, and a suffix atom, or two sorts or more intervene in the middle of joint, the unsubstituted divalent hydrocarbon group, the following general formula (5), or (8), rooma! [0024] [Formula 6]

(R5 is a permutation or an unsubstituted monovalent hydrocarbon radical among a formula, and R6 is a radical which contains one sort of a carbon atom, an oxygen atom, a nitrogen atom, a silicon atom, and a sulfur atom, or two sorts or more in principal chain structure.)
[0025] Here, in the radical shown by the formula (5) of R4, and (6), the same thing as the permutation or the unsubstituted monovalent hydrocarbon radical explained by R1 is mentioned as a monovalent hydrocarbon radical of R5. Moreover, as an example of R6, although a permutation or an unsubstituted divalent hydrocarbon group is mentioned Carbon numbers 1–20, especially the divalent hydrocarbon group is untiable for this. Specifically A methylene group, ethylene, a propylene radical, a methyl ethylene radical, a butylene groups, such as a XISAMECHIREN radical, and cyclo Cyclo altylene groups, such as a utation or an unsubstituted monovalent hydrocarbon radical among a formula, and

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_ejje

2006/09/12

JP,2002-188003,A [DETAILED DESCRIPTION]

7/18 ページ

sylene radical, The combination of anylene radicals, such as a phenylene group, a tolylene radical, a sylylene radical, a naphthylene radical, and a biphenylene radical, the radicals which permuted a part of hydrogen atom of these radicals by the halogen atom etc., these permutations or an unsubstituted ablylene group, and an anylene radical etc. is illustrated. [0026] Moreover, the divalent radical which contains one sort of an oxygen atom, a nitrogen

stom, a silicon atom, and a sulfur atom or two sorts or more in principal chain structure as other examples of R6 is mentioned.

examples of NB is mentioned. 
[0027] Is this case, "O- and a sulfur atom can make "S- and a nitrogen atom an oxygen atom able to intervene as "NR" (for R to be a hydrogen atom or carbon numbers 1-8 expecially the ably group of 1-6, or an ary igroup) atc., and a silicon atom can also be made to be able to intervene as the radical containing the ORGANO siloxane, or an ORGANO silylene radical, and the following radical can specifically be illustrated.

[0028] [Formula 7]

[0029] On the other hand, as the permutation which may make one sort of an oxygen atom, a nitrogen atom, a silicon atom, and a sulfur atom, or two sorts or more intervene in the middle of joint [ of R4 ], or an unsubstituted divalent hydrocarbon group, the thing which made the above-mentioned oxygen atom, the nitrogen atom, the silicon stom, and the sulfur atom inclusion radical placed between the permutation or the unsubstituted divalent hydrocarbon group, and this which

were explained by the above R6 is shown.

[0030] As Q in the formula (1) shown by the above-mentioned formula (2), (3), and (4), the following relacial is illustrated concretely. In addition, in the following general formulas, Me shows a methyl group and Ph shows a phenyl group.

[Formula 8]

http://www4.ipdl.ncipi.go\_ip/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_ejje

2006/09/12

JP.2002-188003,A [DETAILED DESCRIPTION]

8/18 ページ

(Rは水栗原子、メデル基又はフェニル塩)

[0033] In addition, in the above-mentioned formula (1), a is zero or more integers, therefore although the fluorine-containing compound of a formula (1) contains a divalent perfluoro alkylene group or one or more divalent perfluoro polyether radicals in 1 molecule, a is the integer of 0–10, especially 0–6 preferably.

[0034] Next, X is listed below.

[Formula 10] -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>4</sub>O-, -CH<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>-, -Y-NR'SO<sub>2</sub>- Zit -Y-NR'-CO-

水素原子又は置換又は非置換の1 価模化水素基である。在お、R<sup>1</sup>は上記した通り

であるが、好ましくはメチル基、フェニル基又はアリル基である。)

[0035] Moreover, p is 0 or 1 and the perfluoro compound of a formula (1) has a vinyl group, an allyl group, etc. in both ends.
[0036] As an example of a perfluoro compound expressed with the above-mentioned formula (1), the straight chain-like fluoropoly ether compound expressed with the following type, for example

(0037) [Formula 11]

(0032) (Formula 9)

```
CH_1 = CH - CF(OCF, CF)_+O-CF_1CF_+-O-(CFCF_1O)_+CF-CH=CH_1
       ce, ce,
                    , ch,
CH,=CHCH,OCH,-CF(OCF,CF),-O-CF,CF,-O-
            ĊF,
                  ĊF,
                         CFCF,O),-CF-CH,OCH,CH=CH,
                                  SF,C
CH;=CHCH;NHCO-CF(OCF;CF),-O-CF;CF;-O-
             ĊF, ĊF,
                          (CFCF.O) -CF-CONHCH,CH = CH.
                                  ĊF,
CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>N-CO-CF(OCF<sub>2</sub>CF)<sub>2</sub>-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>-O
             ĊF, ĊF,
                         (CFCF.O) -CF-CONCH,CH =CH.
CH,=CHCH,-N-CO-CF(OCF,CF),-O-CF,CF,-O- OCF,CF-CONCH,CH=CH.
CH,=CH-S-ONHCO-CF(OCF,CF),-O-CF,CF,-O-CH-CONH-O-SCH=CH,
```

(However, among a formula, m and n are zero or more integers, and are a value which sets Intowever, among a Formula, m and n are zero or more integers, and are a value which sets viscosity in 25 degrees C to 25°±1,000,000cSt preferably.)

[0038] As for the straight chain-like perfluoro compound of the above-mentioned (A) component, it is desirable that the viscosity in 25 degrees C is in the range of 25°±1,000,000cSt, and it is especially desirable that it is 100°±0,000cSt. It becomes difficult for viscosity to form the rubber hardened material which has the property satisfied at this time out of range, or there is a possibility of producing the inconvenience of workshilty falling.

[0039] The (B) component of the fluororubber constituent of this invention is a reinforcement

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_ejje

2006/09/12

JP,2002-188003,A [DETAILED DESCRIPTION]

11/18 ページ

置換又は非置換の1.循模化水素基)を示し、R.f.it.2.循パープルズロアルキレン 基又は2個パーフルテロボリエーテル基を示し、pは独立に0又は1である。

[0045] Although it is as having mentioned above about Rf, X, and p, you may differ, even if Rf, X and p in a formula (7) and (8), and Rf, X and p in a formula (1) are mutually the same. [0046] Moreover, Z is a radical shown by the following general formula (9).

[0047] R2 is a permutation or an unsubstituted monovalent hydrocarbon radical here. As the permutation or the unsubstituted monovalent hydrocarbon radical of R2 The thing of carbon numbers 1-8 is desirable. As these radicals specifically A methyl group, an enthyl group, a propyl group, an expoxyl group, an expoxyl group, an expoxyl group, an expoxyl radical, an expensival radical, an expensival radical, Alayl groups, such as an octyl radical, a cyclopentylic group, a cycloheryl radical, Alayl groups, such as an octyl radical, a cyclopentylic group, a cycloheryl radical, and a ryhyl group, a part or all of a hydrogen atom of arallyl radicals, such as a cycloheryl radical, a phenyl group, a chyl group, and a ryhyl group. A part or all of a hydrogen atom of arallyl radicals, such as becayl and a phenylethyl radical, or these radicals A fluorine, The chloro methyl group companies atoms, such as chlorine and a bromine etc. a BURDOUG othel group. group permuted by halogen atoms, such as chloring and a bromine, etc., a BUROMO othyl group, a chloropropyl redical, a trifluoro propyl group, 3, 3, 4, 5, 5, 6 and 6, a 6-nons fluoro hesyl group, etc., and be mentioned.

a chloropropyl radical, a trifluoro propyl group, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6 and 6, a 6-nona nuoro nexyl group, etc. can be mentioned.

[0048] Moreover, in the case of the compound of a formula (7), in the case of the compound of 1, 2 or 3, and a formula (8), b is 2 or 3.

[0049] (C) The rate of the (A) component and the (C) component is [ the alkenyl radical weight in the hydrosilyl radical weight / (A) component in the (C) component of the loadings of a component [ 0] to 0.09, and the range preferably set to 0.3-0.8 in a mole ratio. It is extent which a constituent thickens somewhat as this ratio is less than 0.1, if it becomes difficult liquid rubber to work by \*\*\*\*(iii) with 2 rolls for rubber in order that a fluidity may remain and it exceeds 0.99, it will become the hardened material of rubber, and addition of a filter becomes difficult or the nonconformity of not coiling around a roll arises.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_ejje

2006/09/12

nature filler. Although roll workability, a mechanical strength, thermal stability, weatherability, chemical resistance, fire retardancy, etc. are raised or it is added for the object, such as lowering reduction of the heat strink at the time of hardening, decline in the coefficient of thermal expansion of the elastic body hardened and obtained, and gas permeability, this reinforcement nature filter is blended in order to mainly make it the constituent of a millable type, and to raise roll workability and a mechanical strength.

[0040] As a reinforcement nature filter, metal carbonates, such as metallic oxides, such as fund slice, additional silice, additional silice, additionanceous earth, cuartz cowder, a plass fiber carbon and fermus oxide.

roll wortability and a mechanical strength. (1041) As a reinforcement nature filler, metal carbonates, such as metallic oxides, such as furned silica, colloidal silica, distomaceous carth, quartz powder, a glass fiber, carbon, and ferrous oxide, titorium oxide, cerium oxide, accilium carbonate, and a magnesium carbonate, etc. can be mentioned, and these may be processed by various finishing agents, for example, in these, the point of a mechanical strength to funed silica is desirable, and in order to raise especially dispersibility, what was processed by the finishing agent which contains silicon in molecules, such as a silane system, is desirable. (1041) the losdings of a reinforcement nature filler are the 1 - 100 section to the (A) component 100 section (the weight section and the following — the same). In the less than 1 section, while the reinforcement nature filler and the following— the same). In the less than 1 section, while the reinforcement nature filler of a filler field, roll workability falls, if it exceeds the 100 sections, the flaubility of nubber will be lost, or the inconvenience of stopping colling around a roll etc. arises. [10042] In addition, a firishing agent may be added as an arbitration component at the time of reinforcement nature flore combination of the (B) component. A finishing agent is an arbitration component for raising the wettability between a reinforcement nature filler and a polymer, doing a combination activity easy by making reinforcement nature filler and a polymer, doing a combination activity easy by making reinforcement nature filler ombination and stribution easy, and raising the mechanical strength of a constituent, and what contains the phoroalityl radical in the siland group which has the compatibility on the firnt face of a filler, and the perfuoro principal chain of a polymer as this finishing agent in [ at least one ] a molecule is desirable.

[10043] Next, as a compound which contains at least two hydrosilyl radicals in on organic compound, when dispersibility

[0044]

[Formula 12]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi.ejie

2006/09/12

JP,2002-188003,A [DETAILED DESCRIPTION]

12/18 ページ

[0050] in this invention, precure of the above (A), (B), and the (C) component is carried out existence of an addition reaction catalyst, and the precure base is obtained and let this be

[0050] In this invention, precure of the above (A), (B), and the (C) component is carried out under enistence of an addition reaction catalyst, and the precure base is obtained and let this be a combination component.

[0051] Here, as an addition reaction catalyst, a platinum metal compound is desirable. Generally a platinum metal compound is a compound of noble metals, and the platinum compound which is comperatively easy to come to hand is well used from it being an expensive rank.

[0052] As a platinum compound, elthough a complex, a complex with alcohol or a vinyl siloxane, platinum/silica, an aluminus, or carbon of chloroplatinic acid or chloroplatinic acid, and olefins, such as ethylene, etc. can be illustrated, for example, it is not limited to these, a platinum compound — except — a platinum metal—a compound — except — a platinum palladium — a system — a compound — except — a platinum and an under a platinum palladium — a system — a compound — getting to know — having — sease— for example, e. RFGI (PPh3) — three — RFGI — (— CO —) (PPh3) — two — RFGI (C2H4) — two — RR — three — (— CO —) — 12 — IrCl — (— CO —) (PPh3) — two — Pd (PPh3) — flow — a grade — it can illustrate.

[0053] Although especially the amount of these catalysts used can obtain the cure rate which it is not restricted and is considered as a request in the amount of catalysts, in order to obtain an economical standpoint or a good hardened material, it is good to make more preferably 0.1—1,000 ppm (platinum metal conversion) into the range of 0.1 – 500 ppm (same as the above) extent to the whole quantity of (A) and the (C) component.

[0054] Although the conditions of the addition reaction for the above—mentioned precure can be selected suitably and a reaction may be performed at a room temperature, for speeding up a reaction, it can heat at 100–200 degrees C, and can carry out for 10 seconds to 80 minutes.

[0055] (D) The fluorine content oil in of a component is the important additive of this invention, and the stability of a constituent

[0057] Moreover, it is also required in a molecule to have a fluorine content radical. Since there is no compatibility with a polymer when there is no fluorine content radical, when a constituent scours, moving to a front face and carrying out bleed out is lost. [0058] Therefore, if the requirement of the fluorine content oil of this invention is not what combines the polymer of the (A) component, a certain amount of compatibility, and non-phase

ility, it will not become.

Southerly, it will not become:

(DOS9) As the concrete desirable chemical structure, what is expressed with the following general formula (10) is mentioned.

CF3-[(O-CF2-CF2) n-(O-CF2) m]-O-CF3 — (10)

CF3-((0~CF2-CF2) n-(0~CF2) m-(0~CF3 — (10) (However, n and m are integers.) (0060) Furthermore, in addition to the above-mentioned conditions, viscosity is also important for the fluorine content oil of this invention. When the viscosity of addition oil is low, bleed out will be carried out also in the state of the constituent before hardening, the shelf life of a constituent will pose a problem, and, as for the case of hyperviscosity, the passing speed to the front face of oil will become slow. In this invention, it is desirable to carry out bleed out by the post cure after heating at the time of press molding and molding, and, as for the viscosity range, it is still more preferably desirable that it is 100~50,000.CSt 50 to 500,000 cSt (0061) Moreover, the effectiveness of the addition of surface Abrication decreases that it is the 1 – 30 section and is the less than 1 section to the polymer of the (A) component, and if it exceeds the 30 sections, a mechanical strength will fall. Furthermore, it is the three to 20 section preferably.

[0062] The (E) component of this invention is a cross linking agent, and this carries out full hardening of this invention constituent thru/or the (A) component. As a cross linking agent bardening of this invention constituent thru/or the (A) component. As a cross linking agent cross linking agent which contains a hydrosilyl (E-1) radical in a molecule and in which an addition reaction is possible, or a peroxide (E-2) cross linking agent is used. [0063] in this case, as a cross linking agent of a component (E-1), the ORGANO hydrogen polysilorane which has preferably at least two hydrosityl radicals [ three or more ] can be mentioned into a molecule, and atthough the ORGANO hydrogen polysilozane usually used for a addition reaction hardening mole silicone nubber constituent can be used as this ORGANO hydrogen polysilozane, the same thing especially as the above-mestioned (C) component can b

[0064] The addition of this (E-1) component is sufficient amount to react with the residual [0064] The addition of this (E-1) component is sufficient amount to react with the residual alternyl radical in the (above-mentioned A) component, and harden the (A) component. Although it is desirable to add like the conventional millable rubber constituent from the point of preservation stability just before rubber molding as for this cross linking agent, in this case, that addition (A) When determining in consideration of the bridging material of the (C) component rused when carrying out precure of the component stabilizes rubber physical properties, are important, 0.5-5, and that it is especially the range of 0.8-2 have the desirable alternyl radical weight in the hydrosityl radical weight of the hydrosityl radic

component! (A) component.

(0055) Moreover, although addition reaction catalysts, such as a platinum metal compound, can
be blended with the above-mentioned (E-1) component if needed, when the addition reaction
catalyst used for addition of the above-mentioned (C) component remains in the (A) component,
it is not necessary to necessarily add. In addition, it is the amount of catalysts, and an addition is

it is not necessary to necessarily add, in addition, it is the amount of catalysts, and an addition is the same as that of the above, and is good. [0066] On the other hand, although dibenzoyl peroxide, dicumyl peroxide, di-t-butyl peroxybe, butyl peroxybe, the point of preservation stability or anti-scorch to 2.5-dimethyl-2.5-di-t-butyl peroxybe, the point of preservation stability or anti-scorch to 2.5-dimethyl-2.5-di-t-butyl peroxybe, as desirable. [0067] Although the addition of the above-mentioned peroxide cross linking agent should just be sufficient amount to stiffen the (A) component, especially its 0.5 - 3 section is desirable the 0.1 to 5 section to the (A) component 109 section. If bridge formation becomes imperfection if the 0.1 sections are not fulfilled, or bridge formation heaves slow and exceeds the five

0.1 sections are not fulfilled, or bridge formation may become slow and exceeds the five sections, it may have an adverse effect on physical properties.

[0088] Although this invention constituent is stable enough only by containing the above-mentioned component, it may add heat-resistant improvers, such as carbon black, a metallic oxide, and a metal hydroxide, further, it is thought that these thermal-resistance improver raises thermal resistance according to the operation which absorbs or neutralizes acid, such as a radical, hydrogen fluoride, etc. which are generated at the time of heat. [0089] Although the above-mentioned heat-resistant improver is powder, unlike the reinforcement nature filter of the (8) component, a mechanical strength is not added in order to improve, since the radical and acid which are generated at the time of heat are adsorbed or neutralized, if surface treatment is performed, surface activity will be lost and effectiveness will fall. Therefore, it is not desirable to perform surface treatment or to add to a finishing agent and coincidence.

coincidence.
[0070] As carbon black, although lamp black, various furnace black, acetylene black, etc. are mentioned, the anxious acetylene black of lowering of the bridge formation property by content of an impurity and rubber physical properties which is not is desirable.
[0071] As a metallic oxide, although ferrous oxide, a calcium oxide, magnesium oxide, a zinc oxide, a lead oxide, oxidization copper, titanium oxide, oxidization aluminum, cadmium oxide, cobalt oxide, cerium oxide, etc. are mentioned, if the stability within the kneading ease of being content at a basic part of the stability within the kneading ease of being crowded to rubber, or a compound is taken into consideration, magnesium oxide, ferrous oxide, and cerium oxide can use it preferably.

[0072] As a metal hydroxide, although a potassium hydroxide, a calcium hydroxide, a magnesium

hydroxide, zinc hydroxide, hydroxylation aluminum, etc. are mentioned, if the stability of a hydroxide and the safety on handling are taken into consideration, a calcium hydroxide can use it

rygrounds and one of the preferably.

[0073] Moreover, although these thermal-resistance improver serves as sufficient heat-resistant improvement even if it adds independently, it is using two or more components together, and the

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_ejje

2006/09/12

JP.2002-188003,A (DETAILED DESCRIPTION)

15/18 ページ

[Effect of the Invention] The fluororubber constituent of this invention fits automatic wearing of the cast which makes mechanization and robolization representation since it excels in surface lubricity, and the hardened material is excellent in the cold resistance which is the conventional property, chemical resistance, oilproof, etc., and its mechanical rubber property is also good. [0084] Moreover, since a metal mold mold-release characteristic also improves in order to carry out bleeding slightly also at the time of press molding, the added fluorine-containing oil contributes also to the increase in efficiency of a molding activity. [0085] Therefore, since the elasticity of sealing materials, such as packing used for an automobile, the aircraft, space, the electrical and electric equipment, an electron, a machine, a chemical processing plant, a semi-conductor, etc. and a gashet, a disphram impredient, a bulb ingredient, etc. is broadly { as required components ] available, the industrial utilization range is very wide.

very wide. [0086]

[0086] [Example] Although an example and the example of a comparison are shown and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not restricted to the following example. In addition, the section shows the weight section in the following example, and viscosity is 25 degrees C in value. Moreover, the matter, each combination approach, and the assessment approach which were used in the following example are as follows. [0087]

[Formula 14] ポリマー (パーフルオロ化合物)

粘度4, 400eSt, 平均分子量16, 500, ビニル基量0, C13モル:100g

$$\begin{array}{c} CH_{1}\text{-}CH_{2}\text{-} \\ CH_{2}\text{-}CH_{3}\text{-} \\ CH_{3}\text{-} \\ CH_{$$

プレキュアー剤(付加反応架橋剤)

表面処理が

付加反応祭務剤

[0088] addition reaction catalyst PL50T and trade name by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. platinum compound catalyst reinforcement nature filler R976 and trade name made from

effectiveness improves extremely.

[0074] Even if the loadings of a heat-resistant improver are the case where two or more components are used together even if it is the case where the independent solvity of the one component is carried out (A). Since there is no reinforcement nature fish furmed silice when there is a possibility that the effectiveness as a heat-resistant improver may decrease that the 0.01 - 10 section is suitable and is the leas than 0.01 sections to the component 100 section and it exceeds the ten sections it may become difficult to maintain the mechanical strength of rubber. Furthermore, it is the 0.1 to 5 section preferably, and can consider as the fluororibber constituent which combines a mechanical strength and thermal resistance by this. [0075] in the constituent of this invention, in order to raise the practicability, various additives can be added if needed the polysilorance (refer to U.R.46-1094/18) which specifically includes the CHZ=CH(R) SiO unit (R is a hydrogen atom, a permutation, or an unsubstituted monovalent hydrocarbon radical among a formula) added in order to control the cure rate of this constituent as these additives, and an acotylene compound (refer to U.S. Pat. No. 3445420 and JP.54-37748) — the ionicity compound (refer to U.S. Pat. No. 3532649) of heavy metal etc. can be abstrated further.

(0076) The produ ction process of the fluororubber constituent of this invention consists of the third process which blends a cross linking agent, a catalyst, a bridge formation assistant, etc. of the first process which mixes and carries out precure of the (A) = (C) component, the second the first process which mixes and carries out precure of the (A) – (C) component, the second process which blends the old bleeding spent of the (D) component and the (E) component. [0077] As equipment which mixes (A) – (C) component of this first process That what is necessary is just to use the kneader for rubber and pressurized kneader which are used for combination of common nubber, a Barbury mixer, etc. Although it is satisfactory at all in the case of these combination even if it is ordinary temperature, you may heat in the temperature requirement which a polymer does not decompose for the object, such as making shearing heat stability, and the condition has 10 minutes – about 8 desirable hours at 100–300 degrees C. [1078] At this first process it is invocated to increase molecular weight by making some reaction. statemy, and the condition has 10 minutes - about 8 desirable hours at 100-300 degrees C. (1008) At this first process, it is important to increase molecular weight by making some reactio radicals of a perfluoro compound construct a bridge using a hydrosityl radical (it is called procurs), it makes it the constituent of the millable type in which combination according a paste like constituent to 2 rolls for rubber is possible liquefied according to this process, and if molecular weight is not increased at this process, the combination and \*\*\*\*\*\* by the rubber

covered roll will become a difficult constituent.

[0079] next, the first process which mentioned above in order for the second process to be a process which blends the oil bleeding agent of the (0) component and to make homogeneity distribute oil and last — it is desirable to blend between the processes which blend the cross distribute oil and last — it is desirable to blend between the processes which blend the cross infulning agent of degree process etc., and even if it adds with kneading equipments, such as the kneader who uses it at the first process, it may be combination by kneading equipments, such as the 2 rolls of a final-process activity for rubber. [0080] Moreover, especially the temperature and kneading time amount at this time should just be the proper conditions of each kneading equipment which it does not need to be careful of and oil fully distributes.

oil fully distributes. [0081] Finally the third process is the process which blends a cross linking agent, a catalyst, a bridge-formation assistant, etc. of the (E) component, and a kneader, a pressurized kneader, a Barbury mixer, etc. have the desirable 2 rolls for rubber which there is risk of the scoreling phenomenon in which of bridge formation advances by mixed generation of heat, \*\*ex\* preferably, and can also do an activity as kneading equipment which uses at this process, and in order to suppress progress of bridge formation by generation of heat at the time of a kneading activity, it is good in what it has in cooking equipment. The kneading condition maintaining roll skin temperature at 20 degrees C or less, it does a roll kneading activity until an additive fully distributes.

distributes.
[0082] Moreover, as hardening conditions for the fluororubber constituent of this invention, it
1 - 30 minutes at 120-170 degrees C preferably in 100-200 degrees C for 10 seconds to 60 minutes.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran web cgi ejje

2006/09/12

JP.2002-188003,A [DETAILED DESCRIPTION]

16/18 ページ

Japanese Aerosil the furned silica reaction control agent ethynyl cyclohexanol processed by the silicon system finishing agent, and 50% tokene solution carbon black DIN — a turnip — a rack and trade name by DENRI KAGAKU KOGYO K.K. acetylene black oil IFONBLIN 250 and AUSIMONT trade name Perfluoro polyether oil oil 3FONBLIN 250 and AUSIMONT trade name Perfluoro polyether oil oil 3FONBLIN Y45 and AUSIMONT trade name Perfluoro polyether oil oil 4FONBLIN 250, and an an amount of the silicon polyether oil oil 3FONBLIN Y45 and AUSIMONT trade name Perfluoro polyether oil oil 4FONBLIN 250, and an amount of the silicon polyether oil oil 5KF96, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. trade name The temperature in the pressurized kneader for the 5I. trial of combination of a dimethyl silicone oil base constituent 170 degrees C. was raised and it added by combination as shows a polymer, a precure cross linking agent and a catalyst, a filler, a finishing agent, and a host-resistant incorpore in a table 1.

componences as smows a polymer, a precure cross invurg agent and a catalyst, a niler, a runsing agent, and a heat-resistant improver in a table 1. [0089] The base constituent was obtained for kneading continuously [ the same temperature / for 1 hour ] after addition termination of a filler. The oil additive combination above—mentioned base constituent was twisted around ejection and 2 rolls for nubber from the kneader, the amount which shows various oil in tables 2 and 3 to the polymer 100 section was blended, and the last compound was obtained.

polymer 100 section was blended, and the last compound was obtained.

At the cross linking agent combination last, the addition reaction control agent and the addition reaction cross linking agent were blended with the above-mentioned last compound with 2 rolls for rubber, and the fluoronubber constituent which can be hardened was obtained. after creating the fluoronubber constituent in which the constituent physical-properties assessment approach profit \*\*\* hardening is possible with the 75t press for rubber and creating the rubber sheet of 2mm thickness the condition for 150 degrees C and 10 minutes, 200 degrees C and the post cure of 4 hours were performed. According to the LIS rubber assessment approach, physical-properties measurement (a degree of hardness, elongation, tensile strength) was performed for this rebuse.

was performed for this sheet. was performed for this sheet.

After leaving the sheet obtained by the surface lubricity assessment above after post cure
termination for 24 hours, coefficient of friction was measured using the front-face nature
measurement machine (the poly recorder HEIDON, new east science incorporated company
make), and the surface lubricity resulting from the bleeding of oil was evaluated. [0090]

[A table 1]

配合	<b>乔加荆</b>	配合部数
	ポリマー	100
ペース組成物配合	ブンキュアー架橋剤	1.8
	触媒	0. 2
	角体性フィラー	35
	表面処理制	6
	耐熱性向上剤	ı
オイル配合	各種オイル	灰盘
深煤剂配合	架機制	0.2
* WANTE	科智斯	1. 3

[0091] It has [examples 1-4] perphloro polyether structure, and the variate of the oil 1 which is not dissolved in a polymer was carried out, it added to the base constituent and the rubber constituent was produced by the abover-mentioned approach, and the good result was obtained when the abover-mentioned approach estimated rubber physical properties and a surface when the above-mentioned approach estimated nubber physical properties and a surface characteristic for this nubber constituent. The addition and assessment result of oil are shown a table 2. Moreover, the bleeding of oil has observed visually on the front face of a nubber moking sheet at this time. (0092) When nubber physical properties and a surface characteristic were evaluated and the addition effectiveness of oil 2 was checked like the example 3 by the same addition number of copies as the [example 5] example 3, although it was somewhat inferior to the example 3, the

nobber sheet which has a surface characteristic with small coefficient of friction as compared with oil urradding { of the example 4 of a comparison } was obtained. There was little oil bleeding at this time as compared with an example 3. The addition and assessment result of oil are shown in a table 2.

[0093] Although the oil 3 and 4 which has the perphloro polyether structure of resemblance in the example by the same addition number of copies as the [examples 1 and 2 of comparison] example 3 was added, rubber physical properties and a surface characteristic were evaluated and this addition effectiveness was checked like the example 3, since this oil was melted in a polymer, bleeding was not carried out to a front face and improvements of a surface characteristic were few. The addition and assessment result of oil are shown in a table 3.

[0094] Although there was no dissolution to a polymer since polymer structura was completely different silicone system oil when rubber physical properties and a surface characteristic were evaluated and the addition effectiveness of oil 5 was checked like the example 1 by the same addition number of copies as the [example 3 of comparison] example 3, since there was also no compatibility with a polymer, oil could not be moved to a front face, and bleeding was not generated. The addition and assessment result of oil are shown in a table 3.

[0095] When the assessment same about the constituent before adding [example 4 of comparison] oil as an example was performed, the constituent before adding [example 4 of comparison] oil as an example was performed, the constituent before adding [example 4 of comparison] oil as an example was performed, the constituent before adding [example 4 of comparison] oil as an example was performed, the constituent before adding local and large coefficient of friction, and was what has some surface adhesiveness. This assessment result is shown in a table 3.

[A table 2]					
	<b>335</b>	<b>328</b> 1	8291	***	**
(単型オイル)	ì	ī			
オイト集	2421	++*	# 1 10	2111	±14:
数末低い	600	660	600	633	1500
1.1-5098	分司	94	9.00	98	分離
オイルの改竄 (ドラー(中に対する体的表)	3	6	•	12	•
(ゴンサル)	:	!	1		
Ø ₹ (125 A)	, 73	, 78	*	43	TO.
サッサリリス(中心	12.1	į 11.7	12. 0	12.1	11.0
43(4)	200	329	360	363	270
3. 异族(E (1.8/a)	21	. 22	21	22	22
(東西野性)					
384F	1	6.2	0. Z	0.1	0.0

[0097] [A table 3]

	北极河1	u de	K 62.70	LOPI
(なるオイル)				
#458	# 1 43	*/14	#4 r.s	<b>a:.</b>
地気(さい)	170	180	1000	-
1 1- coas	28	19:35	90	•
オイルを加金 (ビ ヤー(ORに中する四加金) (ゴム和(T)	•	•	•	- <u>:</u> -
RECUS D	9	44	25	7:
9-475ECD	12.1	12.0	10,3	11. 2
<b>BOKK</b>	310	369	30	XX
対応発表(はべか)	20	2:	n	23
(金属神性)				
2011	6.1	1.2	1.1	1.4

[Translation done.]

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

#### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS
$\square$ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER:

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.